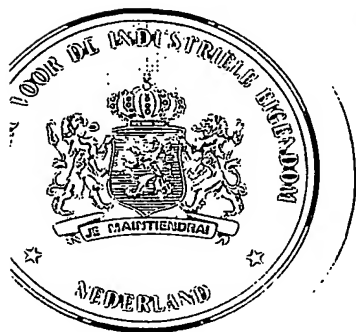


KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN



Bureau voor de Industriële Eigendom

REC'D 14 SEP 2004

WIPO

PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 18 september 2003 onder nummer 1024319,
ten name van:

DSM IP ASSETS B.V.

te Heerlen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Lijmsamenstelling omvattende een formaldehyde-bevattende aminoplasthars en een
katalyserende verbinding",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

BEST AVAILABLE COPY

Rijswijk, 6 september 2004

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

Mv. D.L.M. Brouwer

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

UITTREKSEL

De uitvinding betreft een lijmsamenstelling omvattende een formaldehyde-bevattende aminoplasthars en een katalyserende verbinding, waarbij de

5 katalyserende verbinding een zuur is of een zuur kan vrijmaken met een pKa lager dan 4 en dat de formaldehyde-bevattende aminoplasthars een F/(NH₂)₂ verhouding bezit die kleiner of gelijk is aan 1. De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor de bereiding van plaatmateriaal met behulp van de lijmsamenstelling volgens de uitvinding, en op het plaatmateriaal dat aldus verkrijgbaar is.

LIJMSAMENSTELLING OMVATTENDE EEN FORMALDEHYDE-BEVATTENDE
AMINOPLASTHARS EN EEN KATALYSERENDE VERBINDING

De uitvinding betreft een lijmsamenstelling omvattende een formaldehyde-bevattende aminoplasthars en een katalyserende verbinding.

Een dergelijke lijmsamenstelling is onder meer beschreven in EP-
436.485-A2. In deze octrooipublicatie wordt een werkwijze beschreven voor de
versnelde ultharding van aminoplastlijmen en daarmee vervaardigde houtmaterialen.
De lijmsamenstelling beschreven in bovengenoemde octrooiaanvraag omvat een
ureumformaldehyde (UF) hars met een molaire F/U verhouding van 1,11. Als
katalyserende verbinding wordt ammoniumsulfaat toegepast. Voor de versnelde
ultharding van deze aminoplastlijmen wordt een versneller-vanger systeem toegepast,
waarbij aan de lijm een ureum-formaldehyde mengsel als versneller en een
formaldehydevanger worden toegevoegd. Het toevoegen van de formaldehydevanger
verhindert het toenemen van de formaldehyde-emissie uit het met de lijm vervaardigde
plaatmateriaal.

In verband met milieuvoorschriften is de formaldehyde-emissie tijdens
en na het vervaardigen van het plaatmateriaal zeer belangrijk. Zo wordt voor
spaanplaten in NEN EN 312-1 een klasse 1 plaat gedefinieerd, waarvoor geldt dat het
formaldehyde-potentieel niet hoger dan 8 mg per 100 g droog cellulosehoudend
materiaal mag zijn. Met formaldehyde-potentieel wordt bedoeld de hoeveelheid
formaldehyde verkregen volgens de extractiemethode als beschreven in DIN NEN 120,
ook bekend als de Perforator test; het formaldehyde-potentieel van een materiaal is
indicatief voor de formaldehyde-emissie ervan. De klasse 1 eis voor spaanplaat is een
strenge eis waaraan het formaldehyde-potentieel uit spaanplaatmateriaal moet
voldoen, en illustreert de trend naar het verzwaren van de emissie-elsen.

Er is nu verrassenderwijs gevonden dat wanneer een
lijmsamenstelling volgens de uitvinding wordt toegepast voor de vervaardiging van
plaatmateriaal de emissie van formaldehyde zeer laag is; zo kan voor spaanplaat het
formaldehyde-potentieel volgens DIN NEN 120 onder de 10 en in veel gevallen zelfs
onder de 8 mg/100 g droog cellulosehoudend materiaal liggen. Tegelijkertijd worden
hierbij de ulthardtijd en de uiteindelijke eigenschappen van het plaatmateriaal niet
nadelig beïnvloed.

De lijmsamenstelling volgens de uitvinding wordt gekenmerkt doordat de katalyserende verbinding een zuur is of een zuur kan vrijmaken met een pKa lager dan 6 en dat de formaldehyde-bevattende aminoplasthars een F/(NH₂)₂ verhouding bezit die kleiner of gelijk is aan 1.

5 De katalyserende verbinding volgens de uitvinding kan een zuur zijn met een pKa lager dan 6 of een verbinding die een zuur kan vrijmaken met een pKa lager dan 6. De pKa van het zuur wordt bepaald bij 25°C.

Zuren met een pKa lager dan 6 zijn op zich bekend. Voorbeelden van dergelijke zuren zijn mierenzuur, melkzuur, glyoxylzuur, maleïnezuur, fumaarzuur, 10 ftaalzuur (o, m en p), salicylzuur, p-tolueensulfonzuur, zwavelzuur, fosforzuur, tartaarzuur, urinezuur, zoutzuur, azijnzuur, benzoëzuur, barnsteenzuur en furaancarbonsuur.

Met een verbinding die een zuur kan vrijmaken wordt een verbinding bedoeld welke bij de bereiding en/of toepassing van de lijmsamenstelling zodanig 15 reageert, bijvoorbeeld doordat de verbinding ontleedt, dat een zuur wordt gevormd. Voorbeelden van verbindingen die een zuur kunnen vrijmaken met een pKa lager dan 6 zijn methylesters, melamine- of ureumzouten van een of meer van bovengenoemde zuren en gemethyleerde ureum- of melamineverbindingen, veresterd met een of 20 meer van de bovengenoemde zuren. Voorbeelden van methylesters zijn methylglyoxylaate, methylcitraat, methylformiaat, methylfosfaat en methylureaat. In zijn algemeenheid kunnen de methylesters van zuren met een pKa lager dan 6 worden toegepast.

Voorbeelden van melamine- of ureumzouten zijn melamineformiaat, melaminecitraat, ureumlactaat en ureumureaat. In zijn algemeenheid kunnen de 25 melamine- of ureumzouten van zuren met een pKa lager dan 6 worden toegepast.

Esters van gemethyleerde ureum- of melamineverbindingen kunnen volgens onderstaande reactie worden gesynthetiseerd:



30 waarin R-NH₂ afkomstig is van melamine of ureum, HO-X afkomstig is van een zuur met een pKa lager dan 6, Y gelijk kan zijn aan H of CH₂OX en z gelijk is aan 1 of 2.

35 Bij voorkeur komt uit verbindingen die een zuur kunnen vrijmaken, ten minste 50% van het zuur vrij binnen 1 minuut bij 90°C in water.

Uiteraard is het ook mogelijk dat de katalyserende verbinding één of meer van bovengenoemde zuren omvat, gecombineerd met één of meer van bovenstaande verbindingen die een zuur kunnen vrijmaken. Ook is het mogelijk dat de katalyserende verbinding meer dan één zuur of meer dan één verbinding die zuur kan vrijmaken, omvat.

Een verbinding die een zuur kan vrijmaken kan bijvoorbeeld worden toegepast indien het gewenst is dat de lijmsamenstelling enige tijd bij kamertemperatuur bewaard moet worden. Men kiest dan bij voorkeur een verbinding die pas bij hogere temperatuur dan kamertemperatuur ontleedt, zodat de katalyserende werking pas optreedt bij het vervaardigen van het plaatmateriaal.

Bij voorkeur is de katalyserende verbinding een zuur met een pKa lager dan 5, of een verbinding welke een zuur kan vrijmaken met een pKa lager dan 5. Dit heeft het voordeel dat het makkelijker is om een verlaging van de pH van de lijmsamenstelling tot het gewenste niveau – van in het algemeen 7 of zelfs lager zoals 6 – te bereiken. Een verder voordeel is dat het bij dalende pKa mogelijk wordt om een kortere gel tijd te bereiken. Gel tijd is gedefinieerd als de benodigde tijd tot gelvorming, nadat 5 gram gekatalyseerde hars in water in een reageerbuis gebracht wordt en de inhoud in kokend water wordt geroerd.

Met nog meer voorkeur is de katalyserende verbinding een zuur met een pKa lager dan 4, of een verbinding welke een zuur kan vrijmaken met een pKa lager dan 4. Dit heeft het voordeel dat het makkelijker wordt om lagere pH waarden in de lijmsamenstelling te bereiken dan met zuren - of verbindingen die een zuur kunnen vrijmaken - met een pKa tussen 4 en 6; een verder voordeel is dat de hoeveelheid te doseren katalysator kleiner is dan met zuren - of verbindingen die een zuur kunnen vrijmaken - met een pKa tussen 4 en 6; aangezien de dosering van deze katalysator in het algemeen in de vorm van een waterige oplossing zal plaatsvinden komt er dus minder water in de lijmsamenstelling terecht, hetgeen gewenst is aangezien het bij een lijmsamenstelling voordelig is wanneer het vaste stof gehalte zo hoog mogelijk is.

Bij voorkeur is de katalyserende verbinding een mono zuur of een methylester, melamine- of ureumzout van een of meer monozuren met een pKa lager dan 4 of een gemethyleerde ureum- of melamineverbinding, veresterd met een of meer monozuren met een pKa lager dan 4. Een mono zuur is een zuur dat slechts één waterstof ion (proton) kan afgeven.

Bij bijzondere voorkeur is de katalyserende verbinding mierenzuur of een methylester, melamine- of ureumzout van mierenzuur of een gemethyleerde

ureum- of melamineverbinding, veresterd met mierenzuur.

Met de meeste voorkeur is de katalyserende verbinding mierenzuur. In weer een andere voorkeursuitvoering, echter, is de katalyserende verbinding azijnzuur.

5 Het is mogelijk om de katalyserende verbinding volgens de uitvinding, welke een zuur is of een zuur kan vrijmaken met een pK_a kleiner dan 6, in de lijmsamenstelling in meer of mindere mate te combineren met bekende katalysatoren zoals bijvoorbeeld ammoniumsulfaat; in een voorkeursuitvoering van de uitvinding, echter, wordt dit niet gedaan en wordt geen andere katalysator toegepast.

10 Ofschoon een theoretische verklaring nog niet bekend is, wordt verondersteld dat de beperkte bufferende werking van (vrijgemaakte) zuren met een zeer lage pK_a nadelig is voor de werking van de lijmsamenstelling volgens de uitvinding. Bij voorkeur is daarom de katalyserende verbinding een zuur met een pK_a hoger dan -14, of een verbinding welke een zuur kan vrijmaken met een pK_a hoger
15 dan -14; met meer voorkeur is de genoemde pK_a hoger dan -10, met nog meer voorkeur hoger dan -6, en met de meeste voorkeur hoger dan -3.

Als aminoplasthars worden in de onderhavige uitvinding condensatieproducten toegepast van tenminste een aminoverbinding en een vrije formaldehydeachtige verbinding.

20 Als aminoverbinding in deze aminoplastharsen zijn zowel acyclische als heterocyclische aminoverbindingen toepasbaar. Voorbeelden van acyclische aminoverbindingen zijn ureum, thioureum of ethylureum. Als heterocyclische aminoverbindingen worden bijvoorbeeld verbindingen toegepast welke een triazine structuur bezitten zoals melamine, melam, hogere condensatieproducten van
25 melamine, ammeline, ammelide, cyaanuurzuur en ureidomelamine. Bij voorkeur worden ureum en/of melamine toegepast. Meer in het bijzonder een mengsel van ureum en melamine waarbij de molverhouding melamine/ureum kan variëren tussen 0,01 en 2, in het bijzonder tussen 0,02 en 1.

Als formaldehydeachtige verbinding zijn verbindingen toepasbaar
30 welke als formaldehyde kunnen reageren. Voorbeelden zijn formaldehyde, paraformaldehyde en trioxaan. Paraformaldehyde is de polymere of oligomere vorm van formaldehyde welke bij depolymerisatie formaldehyde afsplitst. Paraformaldehyde met een polymerisatiegraad n kan n moleculen formaldehyde voortbrengen en bevat dus n formaldehyde equivalenten.

35 Voorbeelden van aminoplastharsen zijn: melamine/formaldehyde

harsen, ureum/formaldehyde harsen, melamine/ureum/formaldehyde harsen, ureum/fenol/formaldehyde harsen en melamine/ureum/fenol/formaldehyde harsen.

Er werd in het bijzonder gevonden dat de formaldehyde-emissie uit het uiteindelijke plaatmateriaal aanmerkelijk wordt verlaagd met een lijmsamenstelling
5 omvattende een aminoplasthars waarin de $F/(NH_2)_2$ verhouding kleiner of gelijk is aan 1. Bij voorkeur is de $F/(NH_2)_2$ verhouding kleiner dan 0,98; met meer voorkeur kleiner dan 0,96, met nog meer voorkeur kleiner dan 0,95, met bijzondere voorkeur kleiner dan 0,94 en met de meeste voorkeur kleiner dan 0,92. De $F/(NH_2)_2$ verhouding is de molaire verhouding van de formaldehyde-equivalenten en de aanwezige NH_2 -groepen.

10 De $F/(NH_2)_2$ verhouding in de aminoplasthars is bij voorkeur groter of gelijk aan 0,7, met meer voorkeur groter dan 0,75, met nog meer voorkeur groter dan 0,78, bij bijzondere voorkeur groter of gelijk aan 0,8 en met de meeste voorkeur groter dan 0,82.

De uitvinding heeft bovendien betrekking op het bereiden van
15 plaatmateriaal door cellulosehoudende materialen met een lijmsamenstelling volgens de uitvinding te mengen en uit te harden. Dit uitharden vindt plaats in een pers door hierin bij verhoogde temperatuur en druk plaatmateriaal te vervaardigen met behulp van een lijm, waarbij de lijm de lijmsamenstelling volgens de uitvinding omvat, omvattende een aminoplasthars en de katalyserende verbinding volgens de uitvinding.
20 Bij voorkeur bestaat de lijm in hoofdzaak of zelfs nagenoeg helemaal of helemaal uit de lijmsamenstelling volgens de uitvinding. In het geval van bereiding van multiplex panelen wordt aan de lijmsamenstelling meestal vooraf een verdikker toegevoegd. Deze verdikker kan elk materiaal omvatten wat goed verdeelbaar in de lijm en dient in hoofdzaak ervoor dat de lijm meer vullend wordt en grotendeels aanwezig blijft op het
25 oppervlak van de gebruikte fineren.

Bij voorkeur wordt deze werkwijze toegepast bij de vervaardiging van multiplex, spaanplaat, MDF-plaat (medium density fibreboard), HDF-plaat (high density fibre board), OSB-plaat (oriented strand board) of op stro gebaseerde panelen (strawboard).

30 Het bereiden van de lijm volgens de uitvinding door toevoegen aan de hars van een katalysator gebeurt veelal kort voor de plaatproductie. De hars heeft bij kamertemperatuur voldoende stabiliteit om enkele weken opgeslagen te kunnen worden.

35 De aminoplasthars heeft doorgaans een pH van 8 of hoger. Indien volgens de uitvinding een zuur als katalyserende verbinding wordt toegepast, wordt

aan de aminoplasthars het zuur toegevoegd totdat de pH van het mengsel 7 of lager is. Bij voorkeur ligt de pH van het mengsel na toevoegen van de katalyserende verbinding tussen 6,5 en 5,5. Dit houdt veelal in dat ongeveer 0,5- 7 gew.% katalyserende verbinding wordt toegevoegd ten opzichte van de aminoplasthars (gemeten als droge katalyserende verbinding / droge aminoplasthars). Voor de bereiding van multiplex panelen ligt de pH van het lijmengsel na toevoegen van de katalyserende zure verbinding bij voorkeur tussen 7,0 en 6,5. Dit houdt veelal in dat ongeveer 0,2-1 gew.% katalyserende verbinding wordt toegevoegd ten opzichte van de aminoplasthars (eveneens gemeten als droge katalyserende verbinding / droge aminoplasthars).

5
10 Na toevoeging van de katalyserende verbinding wordt de lijm tussen 10 seconden en 4 uur gebruikt voor de bereiding van plaatmateriaal, bij voorkeur tussen 30 seconden en 120 minuten.

Indien als katalyserende verbinding een verbinding wordt toegepast die een zuur kan vrijmaken, kan de lijm gedurende een langere periode gebruikt worden voor de bereiding van plaatmateriaal. De lijm wordt gebruikt na 30 seconden tot 30 uur.

15 De tijdsduur waarbinnen de lijm gebruikt kan worden is afhankelijk van vele factoren en kan door de vakman op eenvoudige wijze worden bepaald. De tijdsduur hangt ondermeer af van de toegepaste katalyserende verbinding, de temperatuur en de pH.

20 De perscondities tijdens de bereiding van plaatmateriaal hangen af van het soort plaatmateriaal. Zo wordt bij de vervaardiging van multiplex een druk van 1-2 MPa toegepast, bij spaanplaat een druk van 1-5 MPa bij voorkeur 2-4 MPa en bij MDF een druk van 2-7 MPa bij voorkeur 3-6 MPa. De temperatuur waarbij het
25 plaatmateriaal wordt vervaardigd, bedraagt bij multiplex doorgaans 80-140°C, bij spaanplaat en OSB doorgaans 180-230°C en bij MDF doorgaans 170-230°C. Bij spaanplaat, MDF en OSB wordt een perstijd toegepast welke uitgedrukt wordt in seconden per mm plaatdikte. Bij OSB-plaat is de perstijd veelal 4-12 sec/mm, bij voorkeur 6-10 sec/mm. Bij spaanplaat wordt doorgaans een perstijd aangehouden van
30 4-12 sec/mm, bij voorkeur 5-10 sec/mm. MDF platen worden vervaardigd met een perstijd van veelal 5-17 sec/mm, in het bijzonder 6-14 sec/mm. Multiplex panelen worden veelal vervaardigd met een perstijd van 30-70 sec/mm, in het bijzonder 40-60 sec/mm.

Tijdens de lijmbereiding worden doorgaans wassen aan de

lijmsamenstelling toegevoegd om het uiteindelijke plaatmateriaal beter bestand tegen vochtopname te maken. De wassen zijn doorgaans emulsiewassen of vaste wassen en zijn bijvoorbeeld afkomstig uit de aardolie-industrie.

5 De uitvinding heeft verder betrekking op het plaatmateriaal dat verkregen kan worden door persen van de lijmsamenstelling volgens de uitvinding en cellulose-bevattende verbindingen.

10 Het formaldehyde potentieel uit dit plaatmateriaal, in het bijzonder spaanplaatmateriaal, volgens de uitvinding, gemeten volgens de zogeheten Perforator-test (DIN NEN 120), kan lager zijn dan 10 mg/100 g; bij voorkeur is het formaldehyde-potentieel lager dan 8 mg/100 g; dit heeft het voordeel dat het (spaan)plaatmateriaal volgens de uitvinding een klasse 1 formaldehyde potentieel heeft volgens NEN EN 312-1. Met meer voorkeur is het formaldehyde-potentieel lager dan 7 mg/100 g, met
15 bijzondere voorkeur lager dan 6,5 mg/100 g of zelfs lager dan 6 mg/100 g. Met de meeste voorkeur is het formaldehyde potentieel van het plaatmateriaal volgens de uitvinding lager dan 5 mg/100 g.

Het plaatmateriaal volgens de uitvinding heeft, goede mechanische eigenschappen: de interne breeksterkte, veelal aangeduid als internal bond strength of IB, van het plaatmateriaal volgens de uitvinding voldoet in het algemeen aan de V100 test volgens NEN-EN 1087-1.

20 Binnen het kader van de uitvinding heeft de bereiding van multiplex een specifieke positie, aangezien de molaire $F/(NH_2)_2$ verhouding van de aminoplastharsen in lijmsamenstellingen welke voor bekende bereidingswijzen van multiplex worden toegepast veelal hoger zijn dan voor de bereiding van andere soorten
25 plaatmateriaal zoals spaanplaat, MDF-plaat, HDF-plaat of OSB. Tevens worden voor multiplex platen vaak andere normen voor de bepaling van formaldehyde-emissie gehanteerd. De uitvinding heeft dan ook tevens betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een multiplex plaatmateriaal, omvattende het toepassen van een lijmsamenstelling welke wordt uitgehard, waarin de lijmsamenstelling een formaldehyde-bevattende aminoplasthars en een katalyserende verbinding omvat,
30 waarbij de katalyserende verbinding een zuur is of een zuur kan vrijmaken met een pK_a lager dan 6 en waarbij de formaldehyde-bevattende aminoplasthars een $F/(NH_2)_2$ verhouding bezit die kleiner of gelijk is aan 1,2, bij voorkeur kleiner of gelijk aan 1,1.

35 De lijmsamenstelling welke volgens de uitvinding wordt toegepast voor de bereiding van multiplex kan de verdere voorkeursuitvoeringen zoals hierboven omschreven omvatten.

De uitvinding heeft tevens betrekking op multiplex materiaal, verkrijgbaar volgens de werkwijze volgens de uitvinding. Het multiplex materiaal volgens de uitvinding heeft als voordeel dat de formaldehyde-emissie lager is dan bij multiplex materialen welke op de bekende wijze – met hogere $F/(NH_2)_2$ verhouding in de aminoplasthars van de lijmsamenstelling en/of niet met een zuur met een pKa lager dan 6 als katalysator– zijn bereid. Tegelijkertijd kan het multiplex materiaal volgens de uitvinding toch uitstekende mechanische eigenschappen vertonen; zo kan de treksterkte volgens NEN 314-1 voldoen aan strenge normen welke een waarde van ten minste 7 kg/cm^2 eisen.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden zonder zich hiertoe te beperken.

Voorbeeld 1

Bereiding van een hars ten behoeve van spaanplaat-bereiding

26,6 gewichtsdelen van een 50%-ige formaldehyde oplossing in water werd aan een op 50°C voorverwarmde reactor toegevoegd. Met 2 molair (natron)loog werd de pH van de formaldehyde oplossing op 8.0-8.5 gebracht. Hierna werden 13,1 gewichtsdelen ureum toegevoegd en werd de temperatuur van het mengsel verhoogd naar 99°C . Na het bereiken van de gewenste temperatuur werd de pH met 2 molair azijn- of mierenzuur verlaagd naar 4,5-5.0. Deze temperatuur en pH bleef gehandhaafd totdat de viscositeit was gestegen tot 200-300 centipoise. Hierna werd de pH met 2 molair (natron)loog verhoogd naar 9.0-9.5 en de temperatuur van het mengsel verlaagd naar 90°C . Vervolgens werden 26,5 gewichtsdelen melamine en 17,6 gewichtsdelen van een 50%-ige formaldehyde oplossing toegevoegd. Het reactiemengsel werd gedurende 1 uur op deze temperatuur en pH gehouden, alvorens 16,3 gewichtsdelen ureum werden toegevoegd. Vervolgens werd de temperatuur van het mengsel verlaagd naar 50°C en werd de lijm afgetapt.

Er werd een MUF hars verkregen met een $F/(NH_2)_2$ van 0.9.

Voorbeelden 2-4 en vergelijkende experimenten A-B

Aan de, volgens de procedure beschreven in voorbeeld 1 vervaardigde, MUF hars werden verschillende katalysatoren toegevoegd totdat een pH van 6 werd bereikt en werd de getijde, de Abes treksterkte na koken, de internal bondstrength van spaanplaat na koken en het formaldehyde-potentieel van spaanplaat

gemeten. Spaanplaat werd als volgt bereid: aan de harsen werd een zodanige hoeveelheid katalysator toegevoegd, dat een geltijd werd verkregen van ca. 60 seconden bij 100°C. De gekatalyseerde hars werd met behulp van een blender intensief gemengd met een hoeveelheid spanen (spar), zodanig dat 10% droge hars aanwezig was op droog hout. Het vochtgehalte van het gebruikte hout bedroeg 2,2%. Na mengen werden de beharste spanen overgebracht in een mal waar homogeen werd verdeeld en licht werd verdicht, zodat een soort koek van spanen en hars ontstond. Na verwijderen van de zijkanten van de mal werd de koek op de grondplaat in de op een temperatuur van 190°C gebrachte pers geplaatst en verder verdicht tot een bepaalde dikte, zodanig dat een dichtheid van 650 kg/m³ werd verkregen. Er werd een perstijdfactor gebruikt van 11 sec/mm bij een paneeldikte van 16 mm. Na persen werden de panelen afgekoeld en verzaagd tot de dimensies nodig voor de bepalingen van formaldehyde-potentieel en interne breeksterkte.

De meetwaarden zijn in onderstaande tabel weergegeven.

Voorbeeld of Experiment	MUF	Katalysator	Geltijd ²⁾	Abes ⁴⁾ (V100) treksterkte	IB (V100) ⁵⁾	F-poten- tieel ⁶⁾ (Perforator)
	$F/(NH_2)_2^{1)}$		[sec]	[N]	[N/mm ²]	[mg/100g]
A	1,1	Ammoniumsulfaat	60 ³⁾	-	1,1	11
B	1,1	Mierenzuur	52	-	1,2	18
2	0,9	Azijnzuur	69	121	-	-
3	0,9	Mierenzuur	58	116	1,0	5
4	0,9	Oxaalzuur	56	91	-	-

1) Verhouding 1,1 werd bereikt door een hars te bereiden als in voorbeeld 1, maar waarbij de hoeveelheid toegevoegde formaldehyde zodanig werd aangepast dat de gewenste molaire $F/(NH_2)_2$ verhouding werd bereikt.

2) Voor de bepaling van de geltijd werd 5 gram gekatalyseerde hars in water in een reageerbuis gebracht. De inhoud werd geroerd in kokend water tot gel gevormd werd. De bijbehorende tijd is de geltijd.

3) 3% Ammoniumsulfaat werd droog op droog toegevoegd aan 5 gram hars, waarna de geltijd volgens 2) werd gemeten.

4) Voor de bepaling van de treksterkte werd 2 mg gekatalyseerde hars tussen

twee staafjes beukenfineer (0,75x20x117 mm) gebracht en gedurende 60 sec bij 140°C uitgehard (ABES methode (Automated Bonding Evaluation)), waarna de treksterkte na koken vond plaats volgens de procedure ontworpen door Prof. Ph. E. Humphrey, beschreven in US 5176028.

- 5 5) De internal bondstrength is gemeten volgens EN 319 na twee uur koken volgens methode NEN-EN 1087-1 (V100 test). De in EN 312-5 vermelde specificatie voor gewicht dragend plaatmateriaal voor gebruik onder vochtige omstandigheden voor de hier bereide spaanplaten bedraagt minimaal 0,14 N/mm².
- 10 6) Het formaldehyde potentieel is bepaald volgens, methode NEN-EN 120 (Perforator test).

15 Vergelijkend experiment A levert een referentiemateriaal met normale F/(NH₂)₂ van 1,1 en ammoniumsulfaat als katalysator; het formaldehyde-potentieel is met 11 mg/100 g ongewenst hoog.

Vergelijkend experiment B toont aan dat in spaanplaat een combinatie van een normale F/(NH₂)₂ verhouding van 1,1, en mierenzuur als katalysator een nog hoger formaldehyde-potentieel tot gevolg heeft dan gebruikelijk is voor een dergelijk harssysteem.

20 Voorbeeld 2 toont aan dat wanneer de pKa waarde van het zuur tussen 4 en 6 ligt, de geltijd weliswaar toeneemt tot waarden welke wat hoger zijn dan gebruikelijk voor dit type harsen, maar dat de bereikbare mechanische eigenschappen van eindproducten welke met behulp van deze lijmsamenstelling zijn bereid zeer goed kan zijn – zoals geïllustreerd door de ABES treksterkte – ondanks de lage F/(NH₂)₂ verhouding van minder dan 1.

25

Voorbeeld 3 laat zien dat het monozuur mierenzuur tot een plaatmateriaal met een hoge treksterkte, goede IB en een zeer laag formaldehyde-potentieel leidt. Uit Voorbeeld 4 blijkt, in vergelijking met Voorbeeld 3, dat het monozuur mierenzuur tot een hogere treksterkte leidt dan het dizuur oxaalzuur.

30

Voorbeeld 5 en vergelijkend experiment C

Bereiding van een hars ten behoeve van multiplex-bereiding

Aan een glazen reactor werden toegevoegd 593 gewichtsdelen 37,6% formaldehyde oplossing in water. Met 2 molair (natron)loog werd de pH van de formaldehyde oplossing op 7,5-8,1 gebracht, waarna 194 gewichtsdelen ureum en 41

35

gewichtsdelen melamine werden gedoseerd.

De temperatuur werd verhoogd naar 90°C. 5 Minuten na het bereiken van de gewenste temperatuur werd de pH met 2 molair mierenzuur verlaagd naar 4,8-5.2. Na bereiken van het troebelingspunt bij kamertemperatuur werd de pH met 2 molair (natron)loog verhoogd naar 8,5 en de temperatuur van het reactiemengsel verlaagd naar 88°C. Vervolgens werden 380 gewichtsdelen melamine en 396 gewichtsdelen 37,6% formaldehyde oplossing toegevoegd. Het reactiemengsel werd gedurende 1 uur op deze temperatuur en pH gehouden, waarna werd afgekoeld tot 78°C. Vervolgens werden 152 gewichtsdelen ureum toegevoegd en gecondenseerd tot een viscositeit van 50 centipolse. Daarna is afgekoeld tot 30°C.

Er werd een MUF hars verkregen met een $F/(NH_2)_2$ van 1,1.

Bereiding multiplex platen (5 laags)

Aan bovenstaande hars werd katalysator toegevoegd tot de gewenste gel tijd van 160 sec bij 100°C werd verkregen. Daarna is meel toegevoegd om een viscositeit van ca. 2000 oPs te bereiken. Dit lijm mengsel is verder toegepast bij de bereiding van 5 laags multiplex. Hiervoor zijn rode meranti finer en gebruikt welke zijn geconditioneerd tot een vochtgehalte van 10%. Per plaat zijn telkens 3 kernlagen fineer met een dikte van 3,7 mm en twee toplagen van 1,8 mm genomen. De finer en zijn kruiselings op elkaar gestapeld waarbij op de tussenliggende naden het lijm mengsel goed is verdeeld in een hoeveelheid van 200 g/m².

Na aanbrengen van lijm en stapelen is het pakket gedurende 30 minuten koud geperst met een druk van 10 bar. Na opwarmen van de pers is 12 minuten geperst/uitgehard bij een temperatuur van 120°C. Daarna zijn de panelen uit de pers gehaald en afgekoeld.

Formaldehyde-emissie en IB zijn zo snel mogelijk na plaatbereiding bepaald volgens de Japanse Agricultural Standard JAS (JAS 987 2000 for structural plywood).

Voorbeeld of Experiment	MUF	Katalysator	Geltijd ²⁾ (100°C)	Abes ³⁾ (V100) treksterkte	IB na cyclische kooktest ⁴⁾ (JAS)	F-emissie ⁵⁾ (JAS Excicator)
	$F/(NH_2)_2$ ¹⁾		[sec]	[N]	[kg/cm ²]	[mg/100ml]
C	1,2	NH ₄ Cl	160 ⁵⁾	137	8,8	0,4
5	1,1	HCOOH	160	124	7,7	0,3

- 1) Verhouding 1,2 werd bereikt door een harsbereiding als in Voorbeeld 5, waarbij de hoeveelheid toe te voegen formaldehyde zodanig werd verhoogd dat de gewenste molaire $F/(NH_2)_2$ ratio werd bereikt.
- 5 2) Voor de bepaling van de geltijd werd 5 gram gekatalyseerde hars in water in een reageerbuis gebracht. De inhoud werd geroerd in kokend water tot gel gevormd werd. De bijbehorende tijd is de geltijd.
- 3) Voor de bepaling van de Abes treksterkte werd 2 mg gekatalyseerde hars tussen twee staafjes beukenfineer (0,75x20x117 mm) gebracht en gedurende 10 60 sec bij 140°C uitgehard (ABES methode (Automated Bonding Evaluation)), waarna de treksterkte na koken vond plaats volgens de procedure ontworpen door Prof. Ph. E. Humphrey, beschreven in US 5176028.
- 4) De internal bondstrength (treksterkte IB) is gemeten aan 5 laags multiplex proefstukken na volgende cyclische kooktest:
 - 15 1. Onderdompeling in kokend water gedurende 4 uur
 2. Drogen 16-20 uur bij $60 \pm 3^\circ\text{C}$ in een ventilatieoven
 3. Onderdompeling in kokend water gedurende nogmaals 4 uur
 4. Afkoelen in water van 20°C .

De IB is crosswise gemeten als shear treksterkte in natte toestand binnen 4 uur na stap 3. Volgens de JAS (JAS 987 2000 for structural plywood) is de Type I specificatie waarde voor vochtbestendige multiplex plaat minimaal $7,0 \text{ kg/cm}^2$.
- 20 5) Formaldehyde-emissie is gemeten volgens de Excicator methode, beschreven in de JAS (JAS 987 2000 for structural plywood). Hierbij worden 10 proefplaten van 150 bij 50 mm 24 uur boven 300 ml water weggezet in een excicator. Na 25 deze tijdsduur wordt formaldehyde gemeten in de waterfase.
- 6) Voor het verkrijgen van de geltijd werd hetzij vast ammoniumchloride toegevoegd aan de hars in geval van de referentie, hetzij een 50% mierenzuur

oplossing. De pH van de aangezuurde hars ligt in het laatste geval rond 6,6

5 Uit voorbeeld 5 blijkt dat de formaldehyde (F)-emissie van multiplex volgens de uitvinding met 0,3 mg/100 ml significant lager is dan de F-emissie van de bekende multiplex zoals weergegeven in het vergelijkend experiment, terwijl toch de mechanische eigenschappen van de multiplex volgens de uitvinding, met name de IB na koken in water, voldoen aan de JAS norm.

CONCLUSIES

1. Lijmsamenstelling omvattende een formaldehyde-bevattende aminoplasthars en een katalyserende verbinding, met het kenmerk, dat de katalyserende verbinding een zuur is of een zuur kan vrijmaken met een pKa lager dan 6 en dat de formaldehyde-bevattende aminoplasthars een F/(NH₂)₂ verhouding bezit die kleiner of gelijk is aan 1.
2. Lijmsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de katalyserende verbinding een zuur is of een zuur kan vrijmaken met een pKa lager dan 5.
3. Lijmsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de katalyserende verbinding een monozuur is of een methylester, melamine- of ureumzout van een of meer monozuren met een pKa lager dan 4 of een gemethyleerde ureum- of melamineverbinding, veresterd met een of meer monozuren met een pKa lager dan 4.
4. Lijmsamenstelling volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat de katalyserende verbinding mierenzuur is of een methylester, melamine- of ureumzout van mierenzuur of een gemethyleerde ureum- of melamineverbinding, veresterd met mierenzuur.
5. Lijmsamenstelling volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de katalyserende verbinding mierenzuur is.
6. Lijmsamenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de katalyserende verbinding azijnzuur is.
7. Lijmsamenstelling volgens een der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de pH van de lijmsamenstelling kleiner of gelijk is aan 7.
8. Lijmsamenstelling volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de pH van de lijmsamenstelling 6,5-5,5 is.
9. Werkwijze voor de bereiding van een plaatmateriaal door cellulose-bevattende verbindingen te mengen met de lijmsamenstelling volgens een der conclusies 1-8 en uit te laten harden.
10. Plaatmateriaal, verkrijgbaar volgens conclusie 9.
11. Plaatmateriaal volgens conclusie 10, waarvan het formaldehyde potentieel volgens DIN NEN 120 lager is dan 8 mg/100 g.
12. Plaatmateriaal volgens conclusie 11, waarvan het formaldehyde potentieel volgens DIN NEN 120 lager is dan 6,5 mg/100 g.

13. Plaatmateriaal volgens een der conclusies 10 – 12, waarbij de Internal bond strength voldoet aan de in EN 312-5 vermelde specificatie voor gewicht dragend plaatmateriaal voor gebruik onder vochtige omstandigheden gemeten volgens NEN-EN 1087-1 (V100).
- 5 14. Werkwijze voor de bereiding van een multiplex plaatmateriaal, omvattende het toepassen van een lijmsamenstelling welke wordt uitgehard, met het kenmerk dat een lijmsamenstelling volgens een der conclusies 1 – 8 wordt toegepast, waarbij de formaldehyde-bevattende aminoplasthars een F/(NH₂)₂ verhouding bezit die kleiner is dan 1,2.
- 10 15. Multiplex materiaal, verkrijgbaar volgens de werkwijze van conclusie 14.
16. Multiplex materiaal volgens conclusie 15, waarbij de treksterkte volgens de JAS ten minste 7 kg/cm² is
17. Multiplex materiaal volgens conclusie 15 of 16, waarin de formaldehyde-emissie volgens de JAS maximaal 0,3 mg/100 ml water is.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.